

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-31912

(43) 公開日 平成10年(1998)2月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-187447

(22) 出願日 平成8年(1996)7月17日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小倉 康志

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 次郎

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 はんだ付け可能な導電性ペースト

## (57) 【要約】

【課題】 はんだ付け可能な導電性ペーストにおいて、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、印刷性、耐沈降性といった基本性能を維持し、特にはんだ付け性を銅箔並みに高めたはんだ付け可能な導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 一般式  $Ag_x Cu_y$  (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$  (原子比)) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末において、該銅合金粉末の平均粒子径が  $5 \sim 35 \mu m$  であることを特徴とする銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸及び/または高級脂肪酸エステル0.001~10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペーストとその導電性塗膜である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $A_gx Cuy$  (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$  (原子比)) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸または高級脂肪酸エステル0.001~10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペースト。

【請求項2】 一般式  $A_gx Cuy$  (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$  (原子比)) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸と高級脂肪酸エステル0.001~10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペースト。

【請求項3】 一般式  $A_gx Cuy$  (ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$  (原子比)) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸エステル0.001~10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペースト。

【請求項4】 銅合金粉末の平均粒子径が5~35 $\mu$ mであることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のはんだ付け可能な導電性ペースト。

【請求項5】 請求項1~4の導電性ペーストを基材上に塗布または印刷後、硬化してなるはんだ付け可能な導電性塗膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプリント配線材料や電子部品などに利用される導電性ペーストにおいて、紙フェノール樹脂基板、ガラスエポキシ樹脂基板、紙エポキシ樹脂基板、アルミナ基板、ガラス基板や金属基板などの回路基板上や、チップ抵抗器電極用、セラミックコンデンサー外部電極用、タンタルコンデンサー内外電極用、アルミ電解コンデンサーきょう体固着用、ハイブリッドIC用、スルーホールへの足付部品接続用、ITOガラス電極用などに、スクリーン印刷法、ディッピング法、転写法やディスペンサーなどで塗布、硬化することにより、良好な導電性とはんだ付け性を有する塗膜を提供できる直接はんだ付けが可能な導電性ペーストとその導電性塗膜に関するものである。さらに詳しくは、塗膜表面の耐酸化性や耐マイグレーション性に優れ、印刷

(2)

特開平10-31912

2

性や基材との接着強度、導電性粉末の耐沈降特性を維持するとともに、良好な導電性と、銅箔並みの優れたはんだぬれ性と高い耐はんだ喰われ性を併せ持つはんだ付け可能な導電性ペーストと、このペーストを塗布または印刷後、硬化してなる導電性塗膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に導電性ペーストは、その応用面の広さやプロセスの簡略化などによるコストメリットの点から、工業的な利用範囲が広がっている。なかでもフェノール樹脂、エポキシ樹脂やメラミン樹脂などの有機樹脂バインダーと、銀、銅、カーボンなどの導電性粉末と溶剤などから構成される導電性ペーストは、材料が安価であること、適応範囲が広いこと、低温硬化のため他の基材あるいは部品への悪影響の少ないこと、また、メッキを使わずに回路形成や電極の形成が可能のため、プロセスが簡素化できることや、有害な廃液を生じないため、環境問題を低減できるなどの点から、注目度の高い材料となっている。

【0003】 有機樹脂バインダーを用いるはんだ付け可能な導電性ペーストには、導電性粉末として、銀、銅、銀メッキ銅粉末を用いるのが公知であり、これらと溶剤及び各種添加剤などの組み合わせによって、はんだ付けが可能なペーストとなるように工夫してある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これら公知の導電性ペーストとして用いられているものには、それぞれ以下のような欠点がある。まず、銀粉末を用いたペーストは、良好な導電性は得られるものの、本質的に銀のはんだ中への拡散速度が大きいため、はんだ喰われを起こしやすく、充分なはんだフィレットが形成される前に、はんだのディウェッティングが起きてしまい、満足する接着強度や電気的接続が得られない問題がある。さらに、銀ペーストを用いた導体回路の場合、銀マイグレーションによる短路のため、機器が故障してしまうという深刻な問題がある。また、銅粉末を用いたペーストは、材料として安価であるが、塗膜を加熱硬化した際、酸化活性の大きな粉体を使用しているため、空气中あるいは樹脂バインダー中の酸素により、銅粉末表面に酸化被膜が形成され、導電性の低下とともにはんだぬれ性が損なわれやすい。また、酸化防止剤や金属キレート剤を銅粉末に用いたペーストに添加する試み（たとえば特開昭61-31454号公報、特開平3-77202号公報、特開昭60-4562号公報）も行われているが、この場合、塗膜化された後に、時間の経過とともに粉体表面が酸化されてしまい、導電性及びはんだぬれ性が低下するうえに、基材との接着強度の低下やシェルフライフが短くなるといった障害も発生する。また、銀を銅粉末表面にメッキした粉末を使用したペーストが公知であるが、粉体の製造コストが高価な上に、少量の銀が表面に存在しているだけとはいえ、やはりマイグレーションの問題があ

3

り、全ての特性をバランス良く満足するものに至っていない。

【0005】これらの問題を解決するための手段として、本出願人によって、一般式 $Ag_xCu_y$ （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$ （原子比））で表され、粒子表面の銀濃度が平均の銀濃度よりも高く、且つ粒子表面に向かって銀濃度が増加する領域を有することを特徴とする銅合金粉末を用いたペースト（例えば特開平4-345701号公報、特開平6-023582号公報）があり、上記の銀や銅の欠点を補う技術として開示されている。これらの技術によると、粉体自体が高い耐酸化性と耐マイグレーション特性を有するために、欠点を補う添加剤を極力省くことができ、従来の銀や銅粉末を用いた導電性ペーストと比較して、特性的にバランスの良いものになっている。

【0006】ところで、これら既存のはんだ付け可能な導電性ペーストでは、プリント基板上の銅箔や、部品電極などの銅メッキ、あるいははんだメッキ並みのはんだぬれ性や耐はんだ喰われ性は得られていないのが現状である。既述したように、導電性ペーストは工業的に幅広く利用されているが、一般に、電子機器産業における工業的なはんだ付けは、主として錫やはんだ等の金属でメッキされた部品電極面やスルーホール、プリント基板上の銅箔などに直接はんだ付けすることを目的として行われている。この際に、はんだ付けの信頼性を確保するために、例えば錫-鉛系共晶はんだによるフローソルダリングの場合、235～260℃、数秒～10数秒というはんだ付け過程を経ることが望ましく、高温はんだや特殊なはんだを使用する場合には、さらに厳しいはんだ付け条件が適用されるのが現状である。この場合、既存のはんだ付け可能な導電性ペーストでは、はんだ喰われによる塗膜表面のはんだのディウェッティングが起こり易く、これによりフィレット形成不足となり、はんだ面の接着強度の低下が生じ、さらには電気的接続がとれないといった問題も発生する。したがって、はんだぬれ性やはんだ喰われ性に関して、上記の銅箔や金属メッキ並みの特性を有するはんだ付け可能な導電性ペーストの出現が切望されている。

【0007】本発明の目的は、まさにこの点にあり、かかる課題を解決するものとして、はんだ付け可能な導電性ペーストにおいて、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、印刷性、耐沈降特性といった性能を維持し、特にはんだぬれ性や耐はんだ喰われ性を銅箔並みに高めたはんだ付け可能な導電性ペーストを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を鑑み、鋭意検討した結果、一般式 $Ag_xCu_y$ （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq$

(3)

特開平10-31912

4

0.999、 $x+y=1$ （原子比））で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末において、該銅合金粉末の平均粒子径が5～35 $\mu m$ であることを特徴とする銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸及び/または高級脂肪酸エステル0.001～10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペーストを用いることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 一般式 $Ag_xCu_y$ （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$ （原子比））で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸または高級脂肪酸エステル0.001～10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペースト。

(2) 一般式 $Ag_xCu_y$ （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$ （原子比））で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸と高級脂肪酸エステル0.001～10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペースト。

(3) 一般式 $Ag_xCu_y$ （ただし、 $0.001 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.999$ 、 $x+y=1$ （原子比））で表され、且つ粒子表面の銀濃度が粒子の平均銀濃度よりも高い領域を有する銅合金粉末100重量部と、少なくとも一種類以上の樹脂バインダー及び溶剤を含む導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸エステル0.001～10重量部を含有することを特徴とするはんだ付け可能な導電性ペースト。

(4) 銅合金粉末の平均粒子径が5～35 $\mu m$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のはんだ付け可能な導電性ペースト。

(5) 請求項1～4の導電性ペーストを基材上に塗布または印刷後、硬化してなるはんだ付け可能な導電性塗膜。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いる銅合金粉末は、既に本出願人によって開示されている特開平6-260015号公報記載のガスアトマイズ法にて作成するのが好ましく、さらに窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスアトマイズ法にて作製するのが好ましい。この際、ガスに含まれる酸素は、

50

(4)

特開平 10-31912

5

2%以下が好ましく、さらには0.1%以下が好ましい。

【0011】また、本発明で用いる銅合金粉末の銀量 $x$ は、0.001未満では充分な耐酸化性、はんだ付け性が得られず、0.4を越える場合には、耐マイグレーション性、耐はんだ喰われ性が得られず、はんだ面での接着強度が低下するうえに粉体のコストが高くなる。好ましい銀量 $x$ の範囲としては $0.005 \leq x \leq 0.3$ であり、さらに好ましくは $0.02 \leq x \leq 0.25$ である。本発明で用いる銅合金粉末は、粉体表面の銀濃度が平均の銀濃度より高く、表面の銀濃度が平均の銀濃度の1.4倍以上であり、さらに好ましくは2.1倍以上である。この銅合金粉末の表面及び表面近傍の銀濃度としては、英国VG社製X線光電子分光分析装置ESCALAB 200-X型を用いて、表面からの深さ50Å程度の表面銀濃度として求めた。なお、この際の銀濃度は、Ag 3d<sub>5/2</sub> (AlのK $\alpha$ 線)とCu 3p (MgのK $\alpha$ 線)のピークを比較して求めたものである。また、平均銀濃度としては、試料を濃硝酸中で溶解したものを、高周波誘導結合型プラズマ発光分析計(セイコー電子工業(株)製JY38P-P2型)を使用して測定した。

【0012】本発明に用いる銅合金粉末は、平均粒子径として5~35 $\mu$ mの範囲にあることが必須である。5 $\mu$ m未満では、はんだ付けの際に、硬化塗膜表面の該銅合金粒子が、はんだ合金層に溶解してはんだ相に喰われてしまい、ディウェッティング状態になる時間が極端に短くなる。このため銅箔などの金属箔並みの耐はんだ喰われ性を付与するためには、できるだけ平均粒子径の大きいものを導電性粉末として使用することが望ましいが、導電性ペーストとして使用する際に、35 $\mu$ m以上では、硬化膜表面の粒子がはんだ相に喰われる時間は長くなるものの、スクリーン印刷特性が極端に悪化するうえに、ペースト中の該銅合金粒子の沈降、分離が激しくなり、得られる塗膜の有機/無機成分の組成変化が起こる。これにより、はんだぬれ性が著しく変動するため、導電性ペースト用途としての実用性に乏しくなる。好ましい平均粒子径の範囲としては、7~25 $\mu$ mであり、さらに好ましくは9~20 $\mu$ mである。この際の銅合金粉末の平均粒子径は、Sympatec GmbH製のレーザー回折型粒度分布測定装置(Heros (12LA) & Rodos (12SR))を用いて求めた全粒子体積の、50体積%換算のメジアン径を平均粒子径としている。

【0013】本発明に用いる銅合金粉末の形状としては、球状、多面体状、鱗片状、フレーク状及びこれらの混合物として用いることができる。不定形の粒子を用いた場合、硬化塗膜表面に樹脂バインダーが偏在するため、はんだぬれ性が悪化し、好ましくない。好ましい粒子形状としては、球状、多面体状、鱗片状、フレーク状であり、さらに好ましくは、球状、多面体状である。い

6

ずれの形状にしても、機械的に粉体を加工する公知の方法を用いることが可能である。

【0014】また、本発明に用いる銅合金粉末は、必要であれば熔融時に、Al、Zn、Sn、Pb、Si、Mn、Bi、Mo、Cr、Ir、Nb、Sb、B、P、Mg、Li、C、Na、Ba、Ti、In、Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Zr、Hf、Y、Laなどの金属、半金属及びそれらの化合物を添加しても構わないし、本発明で用いる銅合金粉末と同時に、Al、Zn、Sn、Pb、Si、Mn、Bi、Mo、Cr、Ir、Nb、Sb、B、P、Mg、Li、C、Na、Ba、Ti、In、Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Zr、Hf、Y、Laなどの金属、半金属及びそれらの化合物からなる粉末を混合しても構わない。

【0015】本発明に用いる樹脂バインダーとしては、加熱硬化性の樹脂として公知のものが使用可能である。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられ、好ましくはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂であり、さらに好ましくは、フェノール樹脂、メラミン樹脂である。フェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、p-アルキルフェノールや各種変性フェノールなどにホルムアルデヒド、フルフラールなどを付加、縮合させた一般に公知のものが使用可能であり、特にレゾール型のフェノール樹脂が好ましい。また、メラミン樹脂としては、アルキルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。以上の樹脂バインダーのうち、一種または二種以上の組み合わせが可能であり、該導電性ペーストの適用基材に合わせて組み合わせは適宜可能である。樹脂バインダー量としては、1~30重量部が好ましい。1未満の場合には、基材との接着性が著しく悪化するうえに、塗膜の酸化劣化による導電性の劣化や、印刷性が不十分となる。30を越える場合には、銅合金粉末同士の接点の不足のために導電性が低下し、さらに塗膜表面に銅合金粉末が露出しにくくなるため、はんだぬれ性が悪化し、実用性に乏しくなる。樹脂バインダー量として、好ましい範囲としては3~18重量部であり、さらに5~13重量部が好適である。

【0016】また、本発明に使用する樹脂バインダーに関して、場合によっては上記の熱硬化性の樹脂とともに熱可塑性の樹脂を適応することも好適である。この際、樹脂バインダーの組み合わせにより、印刷性や密着性などの特性を向上させることができる。本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストの硬化方法としては、ボックス式熱風炉、連続式熱風炉、マッフル式加熱炉、近赤外線炉、遠赤外線炉などの公知の方法が可能である。この際の雰囲気として、酸素濃度が少ないかあるいは存在しな

7

い雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気が望ましいが、空気中でも構わない。また、好適な硬化温度としては100～210℃、さらに好ましくは130～180℃である。好適な硬化時間としては、温度にも依存するが1～300分の範囲にあることが望ましい。

【0017】また、本発明におけるはんだ付け可能導電性ペーストに、有機溶剤を使用することが可能である。溶剤としては、公知であり一般的に用いられているものならば何でも良い。たとえばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノ $n$ -ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールドデシルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル及びそのアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールドデシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル及びそのアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジブプロレングリコールモノメチルエーテル、ジブプロレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールドデシルエーテル、トリエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルトリプロピレングリコールモノメチルエーテル及びそのアセテート、 $\alpha$ -テルピネオール、 $\beta$ -テルピネオール、 $n$ -プロパノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノール、 $sec$ -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、2-エチルブタノール、 $n$ -アミルアルコール、イソアミルアルコール、 $sec$ -アミルアルコール、 $tert$ -アミルアルコール、メチルアミルアルコール、3-ペンタノール、 $n$ -ヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、 $n$ -ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、 $n$ -オクタノール、2-オクタノール、ノナノール、 $n$ -デカノール、ウンデカノール、 $n$ -ドデカノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノンなど

(5)

特開平10-31912

8

のケトン類、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸メトキシブチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソアミルなどのエステル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、 $N$ -メチルピロリドン、 $\gamma$ -ラクトンなどが挙げられる。これらの溶剤のうち、単独または二種以上の組み合わせが可能であり、使用する樹脂バインダーやペーストの適応基材に合わせて組み合わせは適宜可能である。また、使用するペーストの粘度、チクソトロピー性に合わせて、溶剤量は適当に含有させることができる。一般に導電性ペーストでは、極性の高い溶剤と低い溶剤を組み合わせ、ペーストのチクソトロピー性をコントロールしたり、印刷、塗布時のペーストのレベリング性を調節することが知られている。本発明におけるはんだ付け可能な導電性ペーストについても、これらの組み合わせは可能である。例えば、ジブプロレングリコールモノメチルエーテルと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールの組み合わせや、ジエチレングリコールモノエチルエーテルとシクロヘキサノールなどの組み合わせが挙げられる。

【0018】本発明における導電性ペーストにおいて、はんだ付け性改良剤として高級脂肪酸及び/または高級脂肪酸エステル0.001～10重量部を含有することが必須である。ここで用いる高級脂肪酸及び/または高級脂肪酸エステルは、炭素数6～30程度の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸、あるいは飽和脂肪酸エステル及び不飽和脂肪酸エステルであり、一般に公知であるものならいずれも利用可能である。高級脂肪酸としては、たとえばカブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、イソベラルゴン酸、カプリン酸、カプロレイン酸、ウンデカン酸、2-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、10-ウンデシン酸、ラウリン酸、リンデル酸、トリデカン酸、2-トリデセン酸、ミリスチン酸、ミリスチレイン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、パルミトレイン酸、ヒラゴン酸、ヒドノカーピン酸、マーガリン酸、 $\omega$ -ヘプタデセン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、エライジン酸、ベトロセリン酸、モロクチン酸、エレオステアリン酸、タリリン酸、バクセン酸、リミノレイン酸、ベルノリン酸、ステルクリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、エイコセン酸、ガドレン酸、アラキドン酸、ヘンエイコサン酸、ドコサン酸、エルシン酸、ブラシジン酸、セトレン酸、クルパノドン酸、トリコサン酸、22-トリコセン酸、リグノセリン酸、セラコレン酸、ニシン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などが挙げられる。また、高級脂肪酸エステルとしては、たとえばカブロン酸メチル、カブロン酸エチル、カブロン酸ブチル、カブロン酸イソブチル、カブロン酸イソプロピル、カブロン酸アミル、カ

(6)

特開平10-31912

9

10

ブロン酸イソアミル、カブロン酸ビニル、エナント酸メチル、エナント酸エチル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸アミル、カプリル酸イソアミル、カプリル酸ビニル、ペラルゴン酸メチル、ペラルゴン酸エチル、カプリン酸メチル、カプリン酸エチル、カプリン酸ブチル、カプリン酸イソブチル、カプリン酸イソプロピル、カプリン酸アミル、カプリン酸イソアミル、カプリン酸ビニル、カプロレイン酸メチル、カプロレイン酸エチル、ウンデカン酸メチル、ウンデカン酸エチル、10-ウンデセン酸メチル、10-ウンデセン酸エチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸イソブチル、ラウリン酸イソプロピル、ラウリン酸アミル、ラウリン酸イソアミル、ラウリン酸ビニル、ラウリン酸ベンジル、トリデカン酸メチル、トリデカン酸エチル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸イソブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ビニル、ミリスチン酸エチル、ペンタデカン酸メチル、ペンタデカン酸エチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸イソブチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸ビニル、イソパルミチン酸メチル、イソパルミチン酸エチル、パルミトレイン酸エチル、マーガリン酸メチル、マーガリン酸エチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ビニル、ステアリン酸フェニル、ステアリン酸ドデシル、ステアリン酸グリシジル、ステアリン酸ヒドロキシプロピル、オレイン酸エチル、オレイン酸ブチル、オレイン酸オレイル、リノール酸メチル、リノール酸エチル、リノール酸イソプロピル、リノレン酸メチル、イソステアリン酸エチル、エライジン酸メチル、ノナデカン酸メチル、ノナデカン酸エチル、エイコサン酸メチル、エイコサン酸エチル、エイコセン酸エチル、アラキドン酸メチル、アラキドン酸エチル、ヘンエイコサン酸エチル、ドコサン酸メチル、エルシン酸メチル、エルシン酸エチル、リグノセリン酸メチル、リグノセリン酸エチル、メリシン酸メチルなどが挙げられる。

【0019】これらの高級脂肪酸及び／または高級脂肪酸エステルは、単独もしくは二種以上で用いることができる。また、ここでいう高級脂肪酸は、はんだ付け性の改良効果の他に、ペーストのチクソトロピー性付与剤としても機能を発揮する。そのため、これらの高級脂肪酸及び／または高級脂肪酸エステルの種類やそれぞれの添加量は、銅合金粉末の平均粒子径や、バインダーとして用いる樹脂や溶剤、あるいはペーストが適応される基材の種類や構成の如何により、適宜組み合わせや調整が可能である。例を挙げれば、例えば銅合金粉末の平均粒子径を大きくすることで、耐はんだ喰われ性を劇的に向上

させることはできる。しかしながらその反面、ペースト中の該合金粉末の沈降性が大幅に増し、これによりペースト中の該合金粉末と有機バインダーなどの分離が短時間で起こり、印刷や塗布時に支障が生じる他に、ペーストの組成変化を惹起し、これによりはんだぬれ性が大幅に変動するなどの困難が生じる。しかしながら、本発明の場合では、含有せしめるはんだ付け性改良剤として、高級脂肪酸を高級脂肪酸エステルよりも多く含有させるか、高級脂肪酸のみを含有させることで、ペーストのチクソトロピー性を増加させ、粒子の沈降を抑えることが可能となり、はんだぬれ性と耐はんだ喰われ性が向上した導電性ペーストとして実用性を維持できる。また、高級脂肪酸エステルを高級脂肪酸よりも多く含有させるか、高級脂肪酸エステルのみを含有させることではんだぬれ性及び耐はんだ喰われ性が向上するほかにペーストの流動性が高まるために印刷性が向上し、さらにペースト硬化膜の接着強度が向上する。さらに例を挙げれば、部品外部電極の形成用途として、はんだ付け可能なペーストを用いる場合、適度なチクソトロピー性とレベリング性をペーストに付与させる必要があり、本発明におけるはんだ付け性改良剤である高級脂肪酸と高級脂肪酸エステルの配合比を調節（1：9～5：5（重量比））することによって、優れたはんだぬれ性と高い耐はんだ喰われ性を有し、且つ安定した電極形状及び寸法精度を有する電極の形成がはじめて可能となる。このように、ペースト中に含有する高級脂肪酸及び／または高級脂肪酸エステルの配合を制御することにより、はんだ付け性に優れた実用性の高いペーストとして提供できるものとなる。

【0020】これらのはんだ付け性改良剤の含有量としては、0.001～10重量部の範囲で有効である。0.001未満の場合、はんだ付け性、すなわちはんだぬれ性の効果が発現しなくなり、10より多くなるとペースト中の銅合金粉末の絶対量が少なくなり、導電性の劣化を招くうえに、基材との接着強度が低くなる。好適な含有量としては、0.03～7重量部であり、より好ましくは0.09～3重量部である。また、本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストに、必要に応じてカップリング剤や金属キレート剤などを添加することも可能である。好適なカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシメチルジエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤や、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、イソプロピルトリス（ジオクチル

11

パイロホスフェート) チタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネートなどのチタン系カップリング剤が挙げられる。また、好適な金属キレート剤としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、 $\alpha$ -アミノフェノール、トルエンテトラミン、8-ヒドロキシキノリンなどのアミン化合物やアセチルアセトン及びその誘導体などが挙げられる。これらの添加剤は、単独もしくは二種以上で用いることができる。特にチタン系のカップリング剤を用いることで、ペースト中の銅合金粉末の分散性が高まり、硬化膜表面の金属粒子を均一に露出させることができ、はんだ付け性の向上に効果がある。添加量としては、塗膜の導電性、はんだ付け性、接着強度が損なわれない程度が好ましく、0.001~3重量部が適当である。

【0021】本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストを塗布あるいは印刷して用いる基材は、基板としてガラスエポキシ樹脂基板、紙フェノール樹脂基板、紙エポキシ樹脂基板、ポリイミド樹脂基板、ポリエステル樹脂基板、BT樹脂樹脂基板、ポリフェニレンサルファイド樹脂基板、ポリフェニレンエーテル樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリエーテルイミド樹脂基板などのリジッド基板やフレキシブル基板、アルミナ基板や窒化アルミ基板などのセラミックス系基板、アルミ、ステンレスなどの金属基板など、一般に公知の基板であれば、いずれを用いることも可能である。また、その他の基材として、チップ抵抗器電極、セラミックコンデンサー外部電極、タンタルコンデンサー内外電極、アルミ電解コンデンサーきょう体、ハイブリッドIC用、スルーホールへの足付部品、ITOガラス電極などに本発明のペーストを印刷、塗布して用いることができる。これらの基材に印刷、塗布された塗膜は、はんだ付けせずに硬化塗膜単独で良好な導電性と機械的強度を付与するものとして活用できる。さらに、この塗膜上にはんだ付けを施すことにより、より良好な導電性と機械的強度を有するものとして有効に活用することができる。なお、本発明における導電性塗膜とは、硬化させた塗膜が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を示すことを意味する。

【0022】本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストは上記の基材に、スクリーン印刷法、凹版印刷法、パーコート法、ディッピング法、転写法、ハケ塗り法、ディスペンサー法、スプレー法などにより、印刷、塗布することができる。この際、各印刷、塗布法によっては、ペ

(7)

特開平10-31912

12

ーストの粘度を適当に調整することが望ましい。本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストに、はんだ付けを行う方法としては、フラットディップ法、ウェーブソルダリング法、フローソルダリング法、二段ウェーブソルダリング法、多段フローソルダリング法、カスケード法などの浸漬はんだ付け法や、コテはんだ付け法、リフロー法、VPS法、超音波はんだ付け法、レーザーはんだ付け法などが挙げられる。これらの中で、特にフローソルダリング法やリフロー法が、作業性やプロセスコスト面から好適である。

【0023】本発明におけるはんだ付けに使用するはんだ材料としては、代表的なSb-Pb系の共晶はんだをはじめとして、これにAgやSb、Cu、Bi、In、Ge、Si、Alなどの元素を添加したものや、Sn-Ag系、Sn-Au系、Sn-Sb系、Pb-Ag系、Pb-In系、In-Al系、In-Ge系などの一般的に公知であるはんだ材料が利用可能である。これらのはんだ材料の形態としては、棒状はんだ、塊状はんだ、はんだクリーム、糸はんだとして使用可能であり、各形態によって、はんだ付け方法を上記の方法と適宜組み合わせるはんだ付けを行うことが可能である。

【0024】また、本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストに、はんだ付け処理を施す場合に、一般的に用いられているフラックスを用いることも差し支えない。好適なフラックスとして、非活性ロジン系フラックス、弱活性ロジン系フラックス、活性ロジン系フラックス、有機酸系フラックス、無機酸系フラックスとして市販されているフラックスが使用可能であり、これらをペースト硬化塗膜上にスプレーしたり、浸漬させることにより、はんだ付け面にフラックスを塗布することが可能である。さらに必要に応じて、フラックス塗布した硬化塗膜をボックス式熱風炉や連続熱風炉、遠赤外線炉などを用いてプレヒート処理を行うことも可能である。これらのフラックス処理された硬化塗膜は、上述のはんだ付け方法及びはんだ材料ではんだ付けが可能である。

【0025】次に本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストの製造方法について説明するが、特に以下に記載した製造方法に限定されるものではない。

#### 1. 銅合金粉末製造工程

本発明に用いる銅合金粉末は、アトマイズ法により作製される。ガスアトマイズ法、水アトマイズ法が望ましいが、特に、窒素やヘリウムなどを含む不活性ガスアトマイズ法が好ましい。この際、ガスに含まれる酸素は、2%以下が好ましく、さらには0.1%以下が好ましい。

【0026】例えば、銅、錫の混合物または合金を、窒素ガスなどの不活性ガス中で、高周波誘導加熱装置などを用いて黒鉛るつぼ中で融解する。融解後、るつぼ先端より金属融液を不活性ガス雰囲気下の噴霧槽内に導入した後、るつぼ先端付近に設けられた複数個のガス噴出孔から、圧縮された不活性ガスを断熱膨張させて発生した高



13

速気流を、まさにるつぽから噴霧槽内に落下し始めた金属融液に向かって噴出し、アトマイズすることにより銅合金粉末を作製することが可能である。この際に用いる膨張前のヘリウムガスの圧力は $10\text{ kg/cm}^2$ 以上が好ましく、 $20\text{ kg/cm}^2$ 以上がさらに好ましい。

【0027】また、得られた銅合金粉末の平均粒子径が好適な範囲に収まるように、場合によって、し分機や気流式の分級装置を用いて、分級することも差し支えないし、ボールミルやスタンプミル、ジェットミル、ウェットミル、ハンマーミルなどを用いて粉体を粉砕したり、形状を変更することも可能である。

## 2. 表面処理工程

はんだ付け性改良剤としての高級脂肪酸及び／または高級脂肪酸エステルは、混練工程の前に銅合金粉末に表面処理したり、混練行程で樹脂バインダーなどと同時に添加することが可能である。

【0028】混練行程の前に、これらの高級脂肪酸及び／または高級脂肪酸エステルを銅合金粉末に表面処理することが可能であるが、必ずしも必須ではない。また、表面処理に溶剤を使用することは、これらのはんだ付け性改良剤を均一に銅合金粉末に被覆させる意味で有効な手段となるが、必ずしも必須ではない。この場合、処理後に溶剤を留去したり、ろ過することが望ましい。また、溶剤を使用しない場合は、混合機などを用いてはんだ付け性改良剤の混合、分散を行うことができる。この際の混合機としては、特に限定されるものではなく、リボンミキサー、V型ミキサー、ロータリーミキサー、ヘンシェルミキサー、フラッシュミキサー、ナウタミキサー、タンブラーなどが挙げられる。また、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルなどを用いて、粉体表面にはんだ付け性改良剤を分散、被覆する方法も有効である。本発明におけるはんだ付け性改良剤は、市販されている態様として、液状、固形状、パウダー状、造粒状、フレーク状、結晶状など性状を有するが、表面処理の均質性を高める意味で、粒度の細かい形態を有するものや液状のものが望ましく、また、前もってこれらの添加剤を乳鉢等で微粉砕しておくのも有効な策である。

## 3. ペースト混練工程

銅合金粉末、樹脂バインダー、はんだ付け性改良剤、溶剤およびカップリング剤などの添加剤を、例えばプラネ

(8)

特開平10-31912

14

\*サー、ヘリカルローター、三本ロール、パッチ式ニーダーなどで混練し、本発明の導電性ペーストを作成することが可能である。この際、均質な導電性ペーストを得るために、例えば三本ロールにて混練した後に、プラネタリーミキサーにて再混練するといった二段階以上の混練過程を経ることも可能である。

【0029】混練条件は、混練機にも依存するが、比較的大きなシエアをかけながら、ペーストを混練、分散する条件が望ましく、混練時に真空引きを行うことも有効な手段である。混練温度としては、室温または樹脂バインダーの硬化が促進しない温度で行うのが望ましい。場合によっては、水冷式のジャケットを混練機に設けて冷却しながら混練することも可能である。

【0030】以上、例示した方法により、本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストを作製することができる。次に、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

## 【0031】

20 【発明の実施の形態】実施例に先立ち、本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストの評価方法について説明する。

### (1) はんだぬれ性

はんだぬれ性を定量的に評価するために、はんだボールのぬれ広がり性を測定した。まず、はんだ付け可能な導電性ペーストを、銅箔の積層されていない紙エポキシ基板(松下電工(株)製、CEM-3)上に、 $2\text{ cm}$ のベタ状にスクリーン印刷し、 $150^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ 分}$ 、パッチ式の熱風乾燥炉にて加熱硬化した。次に、この硬化塗膜上に、弱活性ロジン系フラックス(日本アルファメタルズ製:RM-615)を約 $2\text{ cc}$ 滴下し、さらにその上にSn-Pb共晶はんだボール(ニホンハンダ(株)製、Sn/Pb=63/37、 $\Phi=2\text{ mm}$ )を置き、ピーク温度 $260^\circ\text{C}$ 、滞留時間 $4\text{ 分}$ の赤外線炉にてリフローし、はんだ付けを行った。はんだ付け後のはんだの広がり径を測定し、下記に示す計算式にて広がり率(%)を求め、はんだぬれ性を評価した。なお、評価の基準として、 $17.5\%$ 以上の広がり率を示すものをはんだぬれ性に優れているものとした。

## 【0032】

d2

はんだ広がり率(%) =  $\frac{\text{d2}}{\text{d1}} \times 100$

d1

ただし、d1は、はんだ付け前のはんだボールの直径(mm)

d2は、はんだ付け後のはんだの広がり径(mm)

なお、参考例として同条件のはんだ付け条件にて行ったプリント基板銅箔上におけるはんだボールの拡がり試験結果を表1に示した。

### (2) 耐はんだ喰われ性

耐はんだ喰われ性を定量的に評価するために、次のような方法を用いた。まず、はんだ付け可能な導電性ペーストを、銅箔の積層されていないガラスエポキシ基板(松下電工(株)製、FR-4)上に、 $2\text{ mm}$ の大き

50 で、 $100$ 個の莖盤目状の硬化塗膜をスクリーン印刷に



(9)

特開平10-31912

15

より形成し、150℃、30分、パッチ式の熱風乾燥炉にて加熱硬化した。次に、この硬化塗膜を、弱活性ロジン系フラックス（山栄化学（株）製：JS-64MSC）に浸漬、塗布し、パッチ式熱風乾燥炉にて、150℃、1分のプレヒートを行った。これを、Sn-Pb共\*

評価基準：○：1個もディウエットイングを起こさず

△：1～10個ディウエットイングを起こしている

×：11～100個ディウエットイングを起こしている

### (3) 導電性

導電性の評価として、はんだの被覆されていない、加熱硬化されたはんだ付け可能な導電性ペーストの塗膜の体積固有抵抗率を、デジタルマルチメーター（横川電機（株）製7561型）を用いて4端子法により測定した。体積固有抵抗率の計算式を以下に示す。

【0034】

体積固有抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) =  $(R \times t \times W) / L$

ただし、R：電極間の抵抗値 ( $\Omega$ )、t：塗膜の厚み (cm)、W：塗膜の幅 (cm)、L：電極間の長さ (cm) である。

### (4) 耐酸化性

ペーストの耐酸化性を定量的に評価するために、次のような方法を用いた。まず、耐はんだ喰われ性の評価に用いたのと同様にして、はんだ付け可能な導電性ペースト※

評価基準：○：1個もはんだぬれ不良なし

△：1～10個はんだぬれ不良を起こしている

×：11～100個はんだぬれ不良を起こしている

### (5) 耐マイグレーション性

耐マイグレーション性の試験として、次のような方法を用いた。まず、銅箔の積層されていないガラスエポキシ基板（松下電工（株）製、FR-4）上に、1mmのギャップで印刷、硬化した2個のはんだ付け可能な導電性ペーストの塗膜電極間に50Vの直流電圧を印加し、ついで塗膜のギャップ間に約0.2ccの純水を滴下し、この間の漏れ電流が400 $\mu$ Aを越えて短絡するまでの時間（秒）を計測した。なお、評価の基準として、この時間が150秒を越すものを耐マイグレーション性に優れていることとした。

### (6) 接着強度

接着強度の評価としては、次のような方法を用いた。まず、はんだ付け可能な導電性ペーストを、銅箔の積層されていない紙フェノール基板（松下電工（株）製、FR-1）上に、2mm口の大きさに、10個の電極をスクリーン印刷、硬化により形成し、これらの電極にSn-Pb共品はんだをブリコートし、ついで0.8mmφのはんだメッキワイヤーをコテはんだ付けした。これを20mm/秒の速度で引っ張り試験を行い、破断時の強度を10個の平均値として求めた。この際の強度の基準として、4Kgf以上を優れているものとした。

### (7) 耐沈降性

耐沈降性の評価として、はんだ付け可能な導電性ペース

16

\*品はんだ浴（260℃）中に10秒間ディッピングしてはんだ付けを行い、はんだ付け面のディウエットイング状態を下記の基準で調べることにより、耐はんだ喰われ性の評価とした。

【0033】

※を、銅箔の積層されていないガラスエポキシ基板（松下

10 電工（株）製、FR-4）上に、2mm口の大きさに、100個の基盤目状の硬化塗膜をスクリーン印刷により形成し、150℃、30分、パッチ式の熱風乾燥炉にて加熱硬化した。次に、この基板を、さらにパッチ式の熱風乾燥炉を用いて、210℃、15分、大気中にて硬化塗膜を暴露せしめてから室温に取り出し、ついで弱活性ロジン系フラックス（山栄化学（株）製：JS-64MSC）に浸漬、塗布し、パッチ式熱風乾燥炉にて、150℃、1分のプレヒートを行った。これを、Sn-Pb共品はんだ浴（230℃）中に10秒間ディッピングしてはんだ付けを行い、はんだ付け面のはんだぬれの状態を下記の基準で調べることにより、耐酸化性の評価とした。

【0035】

ト約10ccをメスシリンダーに注入して、25℃の室温に静置し始めてからペーストの分離が起こるまでの時間を、以下の基準で評価した。

30 【0036】

評価基準：○：12時間後でも分離しない

△：6～12時間で分離する

×：0～6時間で分離する

【0037】

【実施例1】銅粒子（純度99重量%以上）37.1kgと銀粒子（純度99重量%以上）1.9kgを黒鉛るつぼに入れ、高周波誘導加熱装置により1600℃に融解、加熱した。雰囲気は、99体積%以上の窒素中で行った。次に、この融解金属をるつぼの先端より、ヘリウムガス雰囲気（噴霧槽内に導入した後、るつぼ先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス（純度99体積%以上、圧力35kg/cm<sup>2</sup>G）を噴出してアトマイズを行い、銅合金粉末を作製した。得られた粉末は、平均粒子径8.0 $\mu$ mの球状粉末であった。また、粉体の表面と平均の銀濃度比は4.6であった。

【0038】得られた銅合金粉末100gに対し、ステアリン酸0.5gを、前もってボールミルで表面処理を行い、次いでレゾール型のフェノール樹脂8.1gとイソプロピルトリイソステアロイルシタネート0.07g、トリエタノールアミン0.47g、溶剤としてブチ

(10)

特開平10-31912

17

ルカルビトール3.2gを加え、三本ロールにて混練しペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0039】

【実施例2】実施例1で作製した銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂8.1g、ステアリン酸0.35g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.07g、トリエタノールアミン0.47g、溶剤としてブチルカルビトール3.2gを加え、三本ロールにて混練しペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0040】

【実施例3】銅粒子（純度99重量%以上）28.2kgと銀粒子（純度99重量%以上）5.6kgを黒鉛るつぽに入れ、高周波誘導加熱装置により1700℃に融解、加熱した。雰囲気は、99体積%以上の窒素中で行った。次に、この融解金属をるつぽの先端より、窒素ガス雰囲気槽内に導入した後、るつぽ先端付近に設けられたガスノズルから、窒素ガス（純度99体積%以上、圧力35kg/cm<sup>2</sup>G）を噴出してアトマイズを行い、銅合金粉末を作製した。得られた粉末は、平均粒子径19.3μmの球状粉末であった。また、粉体の表面と平均の銀濃度比は2.7であった。

【0041】得られた銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.6g、n-ブチルエーテル化メラミン樹脂0.3g、ラウリン酸1.7g、ステアリン酸メチル0.4g、トリエタノールアミン0.08g、溶剤としてブチルセロソルブ1.0g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル2.4gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0042】

【実施例4】実施例3で作製した銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.8g、n-ブチルエーテル化メラミン樹脂0.4g、ステアリン酸0.05g、トリエタノールアミン0.08g、溶剤としてブチルカルビトール2.4gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0043】

【実施例5】実施例3で作成した銅合金粉末を、日清エンジニアリング（株）製の気流式分級機TC-15Nを用いて8μm以下の粉末をできるだけ除去し、平均粒子

18

径33.9μmの銅合金粉末を得た。得られた銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂8.5g、クレゾールノボラック型のフェノール樹脂0.9g、パルミチン酸9.1g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.05g、溶剤としてエチレングリコールモノフェニルエーテル4.1gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0044】

【実施例6】実施例1で作成した銅合金粉末を、日清エンジニアリング（株）製の気流式分級機TC-15Nを用いて10μm以上の粉末をできるだけ除去し、平均粒子径5.4μmの銅合金粉末を得た。得られた銅合金粉末100gに対し、オレイン酸0.1g、ミリスチン酸エチル1.8gを前もって表面処理し、次いでレゾール型のフェノール樹脂6.8g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.05g、溶剤としてエチレングリコールモノフェニルエーテル4.1gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0045】

【実施例7】実施例1で作製した銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂8.6g、ステアリン酸メチル0.50g、トリエタノールアミン0.36g、溶剤としてジプロピレングリコールモノエチルエーテル2.9gを加え、三本ロールにて混練しペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0046】

【比較例1】実施例1で作成した銅合金粉末を、日清エンジニアリング（株）製の気流式分級機TC-15Nを用いて7μm以上の粉末をできるだけ除去し、平均粒子径3.9μmの銅合金粉末を得た。得られた銅合金粉末100gに対し、ミリスチン酸メチル1.9gを前もって表面処理し、次いでレゾール型のフェノール樹脂7.3g、トリエタノールアミン0.07g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.05g、溶剤としてブチルカルビトールアセテート3.9gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

【0047】

【比較例2】実施例3で作成した銅合金粉末を、日清エンジニアリング（株）製の気流式分級機TC-15Nを用いて

19

用いて15 $\mu$ m以下の粉末をできるだけ除去し、平均粒子径45.3 $\mu$ mの銅合金粉末を得た。得られた銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.9g、ステアリン酸8.6g、リノール酸メチル1.1g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.03g、溶剤としてエチルセロソルブ3.6gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

## 【0048】

【比較例3】銅粒子（純度99重量%以上）12.6kgと銀粒子（純度99重量%以上）24.0kgを黒鉛るつぽに入れ、高周波誘導加熱装置により1750℃に融解、加熱した。雰囲気は、99体積%以上の窒素中で行った。次に、この融解金属をるつぽの先端より、窒素ガス雰囲気槽内に導入した後、るつぽ先端付近に設けられたガスノズルから、窒素ガス（純度99体積%以上、圧力35kg/cm<sup>2</sup>G）を噴出してアトマイズを行い、銅合金粉末を作製した。得られた粉末は、平均粒子径16.8 $\mu$ mの球状粉末であった。また、粉体の表面と平均の銀濃度比は1.2であった。

【0049】得られた銅合金粉末100gに対し、ラウリン酸1.5g、ミリスチン酸メチル0.6gを前もって表面処理し、次いでレゾール型のフェノール樹脂7.8gとn-ブチルエーテル化メラミン樹脂0.2g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.07g、トリエタノールアミン0.47g、溶剤としてブチルセロソルブ3.2gを加え、三本ロールにて混練しペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

## 【0050】

【比較例4】実施例1で作成した銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.1g、クレゾールノボラック型のフェノール樹脂0.3g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.08g、溶剤としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル3.7gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

## 【0051】

【比較例5】実施例3で作成した銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂8.2g、トリエタノールアミン0.06g、溶剤としてベンジルアルコール3.8gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

(11)

特開平10-31912

20

## 【0052】

【比較例6】実施例3で作成した銅合金粉末100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.8g、ステアリン酸12.6g、トリエタノールアミン0.04g、溶剤としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル3.8gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表1に示す。

## 10 【0053】

【比較例7】市販の銅粉末（純度99重量%以上、平均粒子径10 $\mu$ m）100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.9gとイソブチルエーテル化メラミン樹脂0.15g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.07g、トリエタノールアミン0.12g、溶剤としてブチルカルビトールアセテート3.9gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表2に示す。

## 【0054】

【比較例8】比較例7で用いた市販の銅粉末100gに対し、ステアリン酸1.5gを前もって表面処理し、次いでレゾール型のフェノール樹脂8.1g、トリエタノールアミン0.09g、溶剤としてジプロピレングリコールモノエチルエーテル3.7gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表2に示す。

30

## 【0055】

【比較例9】比較例7で使用した市販の銅粉末を日清エンジニアリング（株）製の気流式分級機TC-15Nを用いて8 $\mu$ m以上の粉末をできるだけ除去し、平均粒子径5.1 $\mu$ mの銅粉末を得た。得られた銅粉末100gに対し、ドコサン酸0.05g、リノール酸メチル2.5gを前もって表面処理し、次いでレゾール型のフェノール樹脂5.7g、エチルエーテル化メラミン樹脂3.0g、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.1g、溶剤としてカルビトール3.2gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだめれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表2に示す。

## 【0056】

【比較例10】市販の銀粉末（純度99重量%以上、平均粒子径1 $\mu$ m）100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂8.7g、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート0.12g、溶剤としてブチルカルビトールアセテート3.5gを加え、三本ロールにて混練を行

50

(12)

特開平10-31912

21

い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表2に示す。

## 【0057】

【比較例11】比較例10で用いた市販の銀粉末100gに対し、バルミチン酸エチル3.0gを前もって表面処理し、次いでレゾール型のフェノール樹脂8.1g、溶剤として酢酸ブチル3.4gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表2に示す。

## 【0058】

【比較例12】市販の5重量%銀メッキ銅粉末（平均粒子径6.2 $\mu$ m）100gに対し、レゾール型のフェノール樹脂7.8g、インプロビトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート0.08g、溶剤としてエチルセロソルブ3.6gを加え、三本ロールにて混練を行い、ペーストを作製した。得られたペーストのはんだぬれ性、耐はんだ喰われ性、導電性、耐酸化性、耐マイグレーション性、接着強度、耐沈降性の結果を表2に示す。

## 【0059】

\*

## 【表1】

No.	銅合金粉末			はんだ付け性取具別		a) はんだ ぬれ性 (s)	b) はんだ ぬれられ 性	c) 導電性 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	耐酸化性	d) 耐マイグ レーション 性 ( $^\circ\text{C}$ )	e) 接着強 度 ( $\text{kgf}$ )	耐沈降性	
	組成 重量比	銅濃度比	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	実用型別取 (g)	高純度型別取 (g)								
実 例	1	37.1/ 1.9	4.4	2.0	2770g 0.5	なし	320	○	$2.2 \times 10^{-4}$	○	240	5.3	○
	2	37.1/ 1.9	4.4	2.0	2770g 0.35	なし	300	○	$2.1 \times 10^{-4}$	○	245	5.1	○
	3	28.2/ 5.6	2.7	19.3	2770g 1.7	2770g 0.4	300	○	$5.4 \times 10^{-4}$	○	250	5.0	○
	4	28.2/ 5.6	2.7	19.3	2770g 0.05	なし	340	○	$5.3 \times 10^{-4}$	○	240	5.3	○
	5	28.2/ 5.6	2.7	32.9	2770g 9.1	なし	290	○	$9.8 \times 10^{-4}$	○	235	4.5	○
	6	37.1/ 1.9	4.4	5.4	2770g 4.1	2770g 1.8	310	○	$1.3 \times 10^{-4}$	○	235	5.0	○
	7	37.1/ 1.9	4.4	5.4	なし	2770g 0.5	305	○	$1.6 \times 10^{-4}$	○	255	5.5	○
比 較 例	1	37.1/ 1.9	4.4	3.9	なし	2770g 1.9	310	△	$1.1 \times 10^{-4}$	○	240	5.5	△
	2	28.2/ 5.6	2.7	45.3	2770g 5.6	2770g 1.1	250	△	$2.4 \times 10^{-4}$	○	245	4.2	△
	3	12.6/24.0	1.2	16.8	2770g 1.5	2770g 0.6	300	×	$4.1 \times 10^{-4}$	○	130	3.7	○
	4	37.1/ 1.9	4.4	8.0	なし	なし	180	○	$1.9 \times 10^{-4}$	○	255	4.2	△
	5	28.2/ 5.6	2.7	19.3	なし	なし	185	○	$4.5 \times 10^{-4}$	○	240	3.6	×
	6	28.2/ 5.6	2.7	19.3	2770g 12.4	なし	320	○	$2.9 \times 10^{-4}$	○	210	2.9	○
参考例	プリント基板用塗布上のはんだはかり性試験結果						300						

a) はんだぬれ性: 175秒以上を要しているものとした

b) 耐マイグレーション性: 150秒を要するものを要しているものとした

c) 導電性:  $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下を要しているものとした

d) 接着強度: 4kg以上を要しているものとした

## 【0062】

## 【表2】

23

No.	合金成分		はんだ付け性		はんだ めくれ 率 (%)	はんだ めくれ 率 (%)	導電性 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	耐酸化性	耐マイグレーション性 (%)	耐熱性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	耐比周性
	合金成分の濃度	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )							
7	銅鉛系	10.0	なし	なし	125	△	$3.5 \times 10^{-10}$	×	255	1.5	×
8	銅鉛系	10.0	平均径 1.5	なし	140	△	$3.5 \times 10^{-10}$	×	255	2.0	○
9	銅鉛系	5.1	平均径 0.95	平均径 2.5	155	△	$4.5 \times 10^{-10}$	×	255	4.5	△
10	銅鉛系	1.0	なし	なし	160	×	$1.5 \times 10^{-10}$	△	5	1.1	○
11	銅鉛系	1.0	なし	平均径 1.0	200	×	$2.5 \times 10^{-10}$	△	5	1.1	○
12	5wt% マグネシウム系	4.2	なし	なし	140	△	$2.5 \times 10^{-10}$	○	15	4.5	△
13	5wt% マグネシウム系	4.2	平均径 0.05	平均径 1.15	240	△	$1.1 \times 10^{-10}$	○	11	6.1	○
14	5wt% マグネシウム系	11.1	平均径 2.5	平均径 0.2	220	○	$1.7 \times 10^{-10}$	○	18	1.7	○

1) 導電性:  $1.0 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下を優れているものとした  
 2) はんだめくれ率: 17.5%以上を優れているものとした  
 3) 耐酸化性: 4%以上を優れているものとした  
 4) 耐マイグレーション性: 15%未満を優れているものとした

(13)

特開平10-31912

24

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のはんだ付け可能な導電性ペーストは、従来の技術における致命的な問題点であったはんだ付け性を銅箔並みとなるように改善、向上でき、且つはんだ付け可能な導電性ペーストとしての基本特性、すなわち優れた耐酸化性や耐マイグレーション性、接着性や耐沈降特性を併せ持つものであり、産業上大いに有用である。

10

20

30